Brownova čegrtaljka

Preočanin, Marko

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Marko Preočanin
Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Brownova čegrtaljka

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Tomica Hrenar

Zagreb, 2024.

Datum predaje prve verzije Završnog rada: 12. srpnja 2024

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita: 20. rujna 2024.

Mentor rada: Tomica Hrenar Potpis:

Sadržaj

§ Sažetak

Brownova čegrtaljka (engl. *Brownian ratchet*) je *perpetuum mobile* druge vrste, čiji bi se rad trebao temeljiti na nasumičnim sudarima čestica fluida s lopaticama turbine koja koja je spojena s čegrtaljkom. Zbog čegrtaljke, vrtnja bi trebala biti moguća samo u jednom smjeru, tako da bi se ti nasumični sudari čestica fluida, sa rezultantnom silom koja je primjetna samo na mikroskopskoj skali, iskoristili za proizvodnju usmjerenog gibanja, odnosno za dobivanje korisnog rada. Richard Feynman je pokazao zašto Brownova čegrtaljka ne funkcionira i nadogradio je model Brownove čegrtaljke predloživši da se jedan dio stroja uroni u fluid jedne temperature, a drugi u fluid druge temperature. Time je dobio primjer tzv. Brownovog stroja (engl. *Brownian motor*), što je pojam koji opisuje mikroskopske sustave, dakle one u kojima su fluktuacije usporedive s tromosti čestica i ostalim silama, u kojima je prisutan neki asimetrični periodični potencijal (kao kod čegrtaljke) te u kojima, za razliku od Brownove čegrtaljke, postoji izvor perturbacija koji izbacuju sustav iz ravnoteže. Brownovi strojevi su se pokazali kao dobri modeli za neke biokemijske sustave u kojima termičke fluktuacije imaju velik utjecaj na procese koji se u njima odvijaju.

§ 1. UVOD

Perpetuum mobile su naprave kojima je cilj da proizvode neograničene količine korisnog rada. *Perpetuum mobile* koji krše prvi zakon termodinamike tako da troše manje energije nego što je proizvode nazivaju se *perpetuum mobile* prve vrste. Oni koji krše drugi zakon termodinamike nazivaju se *perpetuum mobile* druge vrste. *Perpetuum mobile* druge vrste mogu u potpunosti prevesti prenesenu toplinu s nekog tijela u rad bez ikakve druge promjene ili prenjesti toplinu s hladnijeg na toplije tijelo bez ulaganja rada.

Maštanje o takvim napravama koje krše zakone termodinamike bila je aktivnost u koju su se upuštali ponajprije oni koji su te zakone najbolje razumijeli, vjerojatno upravo zato što se dobro razumijevanje neke tvrdnje može razviti ako tu tvrdnju sami pokušavamo neprestance opovrgavati. Brownova čegrtaljka (engl. *Brownian ratchet*) je primjer jednog takvog misaonog eksperimenta kojemu je cilj bio izazvati ispravnost drugog zakona termodinamike. Prvi se tog jednostavnog uređaja (slika 2.) sjetio francuski fizičar Gabriel Lipmann 1900. god. s pitanjem: „Mogu li nasumične termičke fluktuacije fluida uzrokovati usmjereno gibanje?“[1] Prvi koji je objasnio zašto Brownova čegrtaljka ne radi bio je poljski fizičar Marian Smoluchowski u 1912. god.[2], ali prvu kvantitativnu analizu (ne)rada Brownove čegrtaljke dao je američki fizičar Richard Feynman tijekom svojih predavanja na *California Institute of Technology* (Caltech), koja su kompilirana 1963 god.[3]

Cilj ovog rada je dati kratak uvod u to zašto Brownova čegrtaljka ne radi, počevši s kratkim opisom drugog zakona termodinamike. Iako je dobro poznato što drugi zakon termodinamike tvrdi, manifestacija tog zakona u specifičnim sustavima uvijek urodi sa zanimljivom diskusijom i produbljuje intuiciju za njega. To se pogotovo može reći za mikroskopske sustave, razmatranje kojih je nužno za razumijevanje Brownove čegrtaljke jer bi ona trebala biti upogonjena nasumičnim sudarima molekula fluida. Da bi to bilo moguće, ona mora biti mikroskopske veličine. Zato se u ovom radu također na kratko opisuje pojava Brownovog gibanja i fluktuacija.

Na kraju su spomenuti sustavi koji se zovu Brownovi strojevi (engl. *Brownian motors*), a to su sustavi koji su sposobni iz fluktuacija proizvesti usmjereno gibanje ili difuziju tvari uz koncentracijski gradijent, a razlikuju se od Brownove čegrtaljke do toga da kod njih postoji neki element koji čini sustav neravnotežnim. Time Brownovi strojevi mogu stvarno postojati jer ne krše drugi zakon termodinamike i pokazali su se kao dobri modeli za neke stvarne biokemijske sustave.[4]

§ 2. DRUGI ZAKON TERMODINAMIKE

2.1. Iskaz zakona

Drugi zakon termodinamike kaže da je nemoguća promjena kojoj je jedini učinak da se toplina prenese s toplijeg tijela na hladnije tijelo. Ovo je Clausiusev iskaz drugog zakona termodinamike koji je formuliran još 1854. god. Drugi zakon ima još iskaza za koje se može pokazati da su ekvivalentni Clausisevom, kao što je Kelvinov iskaz: nemoguća je takva promjena varijabli stanja sustava čiji je jedini učinak da toplinu koju je sustav primio u potpunosti pretvori u koristan rad. Ta su dva iskaza fenomenološka, što znači da svoju ispravnost temelje na iskustvu, odnosno eksperimentima koji se mogu provesti s toplinom na makroskopskoj skali.[5] Jedan iskaz malo je drugačiji od dva prethodna iskaza: entropija izoliranog sustava uslijed bilo kakvog procesa unutar njega može jedino narasti, ili ostati ista. Drugim riječima, ako se razmatraju svi sustavi koji su uključeni u neki proces, ukupna promjena entropije svih sustava zajedno uslijed tog procesa biti će veća ili jednaka nula. Fenomenološka definicija entropije, kojom se koristi klasična termodinamike je:

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q_{\mathrm{rev}}}{T} \tag{1}$$

pri čemu se entropija definira kao ekstenzivna varijabla stanja koja je konjugirana temperaturi.[5] Da je entropija varijabla stanja može se pokazati Clausiusevim teoremom:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0^{*} \tag{2}$$

[*] Iz jednadžbe (1) može se činiti da bi tu trebao stajati znak $\geq$, a ne $\leq$ jer bi se prema drugom zakonu termodinamike ukupna entropija trebala povećati za bilo kakav proces. Paradoks proizlazi iz toga što se uzima da je δQ pozitivan ako se predaje sustavu, a negativan ako se od sustava uzima. U svakom termodinamičkom ciklusu dolazi do prijenosa topline $\delta Q_i (>0)$ na neki hladniji spremnik i/ili prijenosa topline δQ_j (> 0) sa nekog toplijeg spremnika. Promjena entropije na hladnijem spremniku je onda $dS_i = \frac{\delta Q_i}{T_i}$, a na toplijem $dS_j = -\frac{\delta Q_j}{T_j}$. U integral koji stoji u Clausiusevom teoremu ta će dva doprinosa ući kao $-\frac{\delta Q_i}{T_i} = -dS_i$ (jer se toplina δQ_iuzima sustavu) odnosno kao $\frac{\delta Q_j}{T_j} = -dS_j$ (jer se toplina predaje sustavu). Kada se razmatraju svi toplinski spremnici s kojima sustav izmjenjuje toplinu, dobiva se: $\oint -\mathrm{d}S \leq 0 \iff \oint \mathrm{d}S \geq 0$. Kako je u cikličkom procesu promjena entropije sustava nula, Clausiusov teorem praktički kaže da će promjena entropije okoline (tj. svih toplinskih spremnika u doticaju sa sustavom tijekom procesa) biti veća ili jednaka nula, a to se slaže s drugim zakonom termodinamike.

koji u slučaju reverzibilnog ciklusa glasi:

$$\oint \frac{\delta Q_{\mathrm{rev}}}{T} = 0 \tag{3}$$

Koristeći jednadžbu (1) dobiva se:

$$\oint \mathrm{d}S = 0 \tag{4}$$

što znači da je entropija varijabla stanja. Takva je definicija potpuno apstraktna i ne govori o entropiji ništa više nego da je ona mjera toga koliko je neka promjena ireverzibilna u kontekstu drugog zakona termodinamike. Za dublje razumijevanje drugog zakona, potrebno je pretpostaviti da se tvari sastoje od jako puno malih čestica. Razvojem statističke fizike, koja statistički pristupa rješavanju problema svojstava sustava koji je sačinjen od ogromnog broja čestica, došlo se do alternativne definicije entropije:

$$S = k_{\mathrm{B}} \ln \Omega \tag{5}$$

gdje je Ω broj mikrostanja koja su dostupna sustavu u određenom makrostanju za danu ukupnu energiju sustava, volumen sustava i broj čestica.* Iz toga se vidi da je entropija povezana s brojem stanja u kojem se sustav može pronaći. Kako je to povezano s drugim zakonom termodinamike? Postulat na kojem počiva statistička termodinamika jest da je vjerojatnost da se sustav nađe u bilo kojemu mikrostanju ista kao da se nađe u bilo kojem drugom mikrostanju. Iz toga slijedi da će ono makrostanje s više pridruženih mikrostanja biti vjerojatnije. A stanje s većim brojem mikrostanja je ono koje ima veću entropiju. Ako je sustav u nekom makrostanju koje nema puno mikrostanja, najvjerojatnije je da će se u slijedećem trenutku pronaći u makrostanju s većim brojem mikrostanja. To znači da će se povećati entropija, a to je ono što kaže drugi zakon termodinamike. Međutim, iz ovog se vidi da je drugi zakon termodinamike statistički, što znači da će vrijediti tek kada je u sustavu prisutan stvarno velik broj čestica. Ako se razmatra sustav od malog broja čestica, dolazit će do velikih relativnih fluktuacija. Postojanje

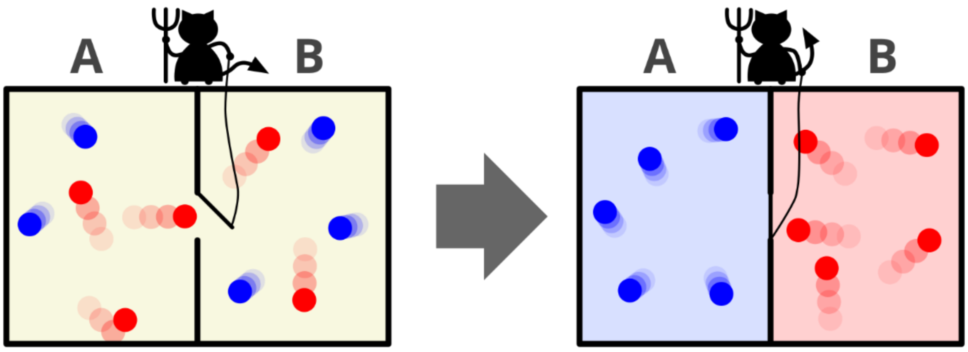
* Mikrostanje sustava je neka konfiguracija sustava koja točno specificira u kojem su stanju svi njegovi djelovi. Npr. u sustavu čestica koje se kreću po nekom zatvorenom volumenu i imaju neku energiju, mikrostanje bi definiralo poziciju i energiju svake čestice. Makrostanje sustava je stanje u kojemu sustav ima specifične vrijednosti mjerljivih veličina. To su u pravilu veličine koje je puno lakše izmjeriti nego što je odrediti o kojem se točno mikrostanju radi. Npr. u prijašnjem sustavu čestica koje se kreću, može se promatrati ukupna energija svih čestica ili koncentracija čestica u jednoj polovici volumena u kojem se čestice kreću. Neko makrostanje je onda stanje u kojem sustav ima ukupnu energiju E i koncentraciju čestica u jednoj polovici volumena c. Sva mikrostanja koja imaju ukupnu energiju E i koncentraciju čestica u jednoj polovici volumena c pripadaju tom makrostanju.[6]

fluktuacije znači da će se moći primjetiti i makrostanja koja su manje vjerojatna pa će biti primjetne male promjene u parametrima sustava koji se mogu mijenjati.

2.2. Brownovo gibanje, fluktuacije i Maxwellov demon

Brownovo gibanje, nazvano prema Robertu Brownu koji je gledao zrnca peluda kako se miču po površini vode, pojava je u kojoj mikroskopsko neusmjereno gibanje čestica fluida uzrokuje nasumičnu šetnju neke lagane čestice. Pojava Brownovog gibanja kojoj je mogao posvjedočiti Robert Brown[7] vidljiva je kod čestica koje su daleko veće od atoma i molekula. Brownovo gibanje je primjer postojanja fluktuacija nekih varijabli sustava na mikroskopskoj razini, konkretno tlaka kojim okolni fluid djeluje na česticu. Postojanje fluktuacija na toj razini je vrlo dobar pokazatelj da je materija uistinu sastavljena od vrlo malih čestica. Einsteinov rad o Brownovom gibanju[8] je prvi dao kvantitativan opis Brownovog gibanja što se odmah i eksperimentalno potvrdilo, a to je tada bio prvi direktan dokaz atomističke teorije.[9] Fluktuacije, kao što je spomenuto, se mogu promatrati kao narušavanje drugog zakona termodinamike na mikroskopskoj razini, što je zapravo i za očekivati jer se radi o statističkom zakonu. On će vrijediti egzaktno jedino u limesu beskonačnog broja čestica u sustavu. Znači li to da se te fluktuacije mogu nekako iskoristiti na mikroskopskoj razini tako da se iz njih dobije koristan rad? Na primjer, može li se konstruirati specifičan sustav pomoću kojega se iz fluktuacija tlaka na mikroskopskoj razini dobiva koristan rad? U slučaju da je cilj iz nekih fluktuacija koje su mikroskopske dobiti makroskopski rad, sustav bi se trebao povećati na neki način, npr. izrađivanjem velikog broja istih sustava. Statistika toga velikog broja istih sustava će upravo biti takva da se na makroskopskoj razini neće moći ništa primjetiti.

To je ono što kaže drugi zakon termodinamike, ali što ako postoji neka specifična konstrukcija sustava koja ga uspijeva na neki način zaobići? Tim se pitanjem još bavio i James Clerk Maxwell, koji je prvi izveo Maxwell-Boltzmannovu raspodjelu u kinetičkoj teoriji plinova. On je zamislio biće, kasnije nazvano Maxwellovim demonom, koje bi stajalo blizu otvora u zidu koji razdvaja dvije sobe ispunjene plinom na istoj temperaturi (slika 1.).



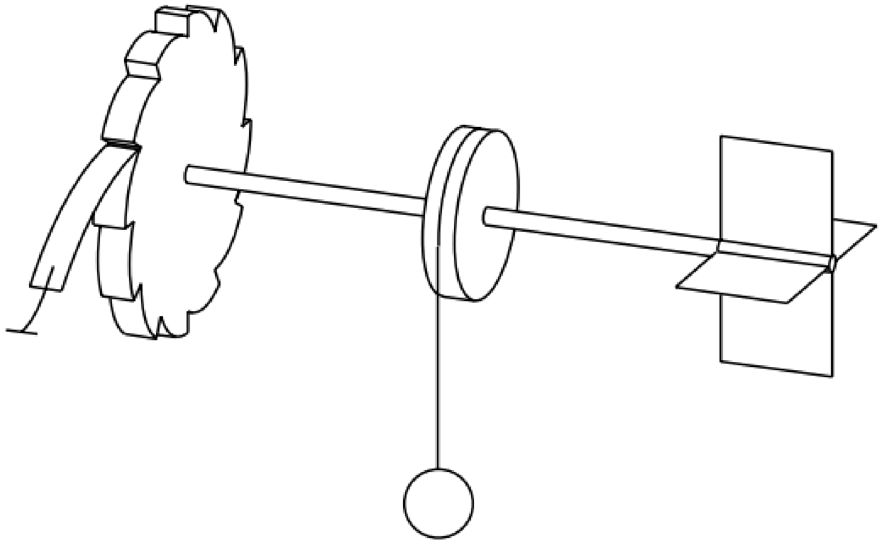
Slika 1. Maxwellov demon. Crvene kuglice predstavljaju brže čestice, a plave sporije čestice. Djelovanjem Maxwellovog demona, postignuto je da soba A postane hladnija od sobe B što je stanje manje ukupne entropije. Preuzeto iz (ref. 10).

Čestice plina se gibaju u svim smjerovima unutar obje sobe, neke s manjom, neke s većom brzinom prateći Maxwell-Boltzmannovu raspodjelu brzina. U trenutku kada se prema otvoru u zidu iz prve sobe giba neka čestica s velikom brzinom, biće otvara pregradu i propušta brzu česticu u drugu sobu. U trenutku kada se sporija čestica giba prema otvoru, biće zatvara pregradu. Time bi se prva soba ohladila, a druga soba zagrijala, čime se narušava drugi zakon termodinamike jer se smanjila entropija sustava. U čemu je riječ? Kasnije je pokazano da sam čin očitavanja brzina mnogo molekula povećava entropiju. Pogreška u zamišljanju takvog sustava je onda bila zanemarivanje entropije samog demona.[10] Iz tog primjera se vidi da je za konkretne sustave lako zanemariti bitne dijelove i doći do krivog zaključka. Pokazati da drugi zakon termodinamike vrijedi za konkretan sustav je netrivijalan zadatak ne samo jer je teško dobro modelirati sustav tako da se on ponaša u skladu sa stvarnošću, već i zato što je vrlo komplicirano iz jednadžbi koje opisuju gibanje sustava u vremenu* izvesti da se pritom ne smanjuje ukupna entropija. To će biti vidljivo kasnije na primjeru Brownove čegrtaljke i njoj srodnih Brownovih strojeva.

* Zanimljivo je da su svi fundementalni zakoni fizike (Newtonovi zakoni, Maxwellove jednadžbe itd.) vremenski invertibilne, što znači da je gibanje sustava koje se dobije puštanjem snimke stvarnog gibanja unatrag, također gibanje koje zadovoljava te jednadžbe. Međutim, ako se promatra mješanje dvaju tekućina različite boje, biti će moguće vidjeti jedino kako su tekućine sve više i više izmješane, a ne kako se spontano razdvajaju. Iako je gibanje pojedinačnih molekula opisano Newtonovim zakonima i spontano razdvjanje je proces koje također može biti opisano Newtonovim zakonima, takva pojava se nikad neće primjetiti. To pokazuje da se objašnjenje drugog zakona termodinamike ne može tražiti u fundamentalnim zakonima.[3]

§ 3. BROWNOVA ČEGRTALJKA

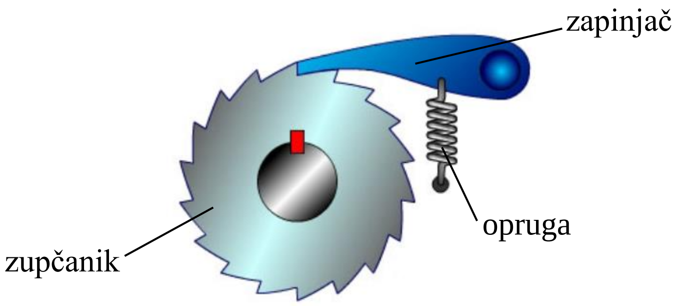
Brownova čegrtaljka, koja se u literaturi nekad zove i Feynman-Smoluchowskijeva čegrtaljka je primjer *perpetuum mobile* druge vrste (slika 2.). Sastavljena je od turbine koja je uronjena u fluid te je preko šipke povezana sa čegrtaljkom (engl. *ratchet*). Čegrtaljka se sastoji od zupčanika kojemu su zubi pod kutem tako da je okretanje u jednu stranu zablokirano zapinjačem (engl. *pawl*) dok je okretanje u drugu stranu moguće. Na sredini šipke se može povezati uteg kojeg bi tako sastavljen stroj trebao moći podignuti.



Slika 2. Brownova čegrtaljka. Čestice fluida u koji je stroj uronjen nasumično se sudaraju sa lopaticama turbine koja je povezana sa čegrtaljkom preko šipke. Čegrtaljka se zbog zapinjača može okretati samo u jednu stranu i time se nasumične termičke fluktuacije fluida na mikroskopskoj razini prevode u okretanje ove naprave samo u jednu stranu koje se može koristiti za, na primjer, podizanje utega. Preuzeto iz (ref. 2.).

Rad ovog stroja se temelji na nasumičnom termičkom gibanju turbine radi toga što je stroj uronjen u fluid određene temperature. Čestice fluida se sudaraju s lopaticama i proizvode kružno Brownovo gibanje čegrtaljke. Budući da je na zupčanik naslonjen zapinjač, očekuje se da će se to kružno Brownovo gibanje moći odvijati nesmetano samo u jednom smjeru, a da će okretanje u drugu stranu biti ograničeno duljinom jednog zupca na zupčaniku. Prema tome, kada zapinjač prijeđe jedan zubac, čegrtaljka se ne bi trebala moći okrenuti natrag do tog zupca.

Čini se da bi se takva naprava, upogonjena samo nasumičnim termičkim gibanjem okolnog fluida, okretala u prosjeku samo u jednu stranu. Činjenica da se okreće samo u jednu stranu može se iskoristiti, na primjer, za podizanje utega. Tako se energija nasumičnog termičkog gibanja čestica iz fluida iskoristila za podizanje utega, tj. budući da se te čestice posljedično malo sporije gibaju, efektivno se toplina okolnog fluida prevela u koristan rad. To je direktno kršenje Kelvinovog iskaza drugog zakona termodinamike što odmah upućuje na to da nešto u ovom sustavu nije dobro modelirano, slično kao kod slučaja s Maxwellovim demonom. Da jest, u sustavu ne bi moglo doći do takve promjene i trebalo bi se kvantitativno moći doći do tog rezultata. Ono što je odmah sumnjivo kod ovakvoga stroja je da termičko gibanje čestica fluida uopće može dovesti do bilo kakvog pomicanja lopatica turbine, i u makroskopskom slučaju to stvarno i jest slučaj jer je masa (tj. moment tromosti) cijele čegrtaljke dovoljno velika da je sila zbog nasumičnih termičkih sudara zanemariva. Naravno da se stoga zahtjeva da čegrtaljka bude dovoljno mala, ali se tada mora paziti da se dobro modelira i ostatak sustava jer će se na toj skali i on možda ponašati drugačije nego na onoj makroskopskoj, kako nam nalaže iskustvo. Potrebno je bolje promotriti zupčanik sa zapinjačem jer, da bi zapinjač bio koristan, mora imati nekakvu vrstu opruge koja mu omogućuje da klizi po zupčaniku, ali i da je istovremeno na njega i naslonjen (slika 3.).



Slika 3. Zapinjač kojeg opruga drži prislonjenog uz zupčanik. Preuzeto iz (ref. 11.).

Što se događa s tom oprugom na mikroskopskoj razini? Da bi se čegrtaljka zarotirala dovoljno da zapinjač prijeđe prijeko jednog zubca u smjeru u kojem je zapinjač namijenjen da prelazi, dio stroja koji se okreće mora imati dovoljno energije. U tom će slučaju oprugu produljiti dovoljno da zapinjač može prijeći preko zupca. Naravno, uz činjenicu da ima barem toliku kinetičku energiju koja je potrebna da podigne zapinjač, zupčanik se mora rotirati u pravu stranu, u suprotnom bi zapinjač zaustavio vrtnju. Pretpostavimo da se radi o opruzi čija je potencijalna energija opisana s:

$$V = k\frac{x^2}{2} \tag{6}$$

gdje je x pomak u odnosu na ravnotežni položaj, a k je konstanta opruge. Uvjet da se stroj uopće može rotirati je da nasumični sudari čestica fluida o lopatice stroja mogu produljiti oprugu. Iz tog razloga, k mora biti dovoljno mali da bi potencijal opruge V bio usporedivoga iznosa sa srednjom kinetičkom energijom čestica fluida koji se sudaraju sa lopaticama:[12]

$$\bar{T} = \frac{m\overline{|v|^2}}{2} \approx V \tag{7}$$

Ali ako je potencijalna energija opruge tog reda veličine, opruga će imati vlastite termičke fluktuacije. To znači da će termička gibanja opruge također biti nezanemariva i zapinjač će se u trenutcima kada opruga iz okolnog fluida (koji služi kao termostat) primi dovoljno energije odvojiti od zupčanika. Onda se može i dogoditi da se zapinjač dovoljno podigne tako da se zupčanik može slobodno gibati, a to znači da se može okrenuti i unatrag preko jednog zupca. Energija koju opruga treba imati da bi zupčanik mogao slobodno rotirati i tako se okrenuti unatrag preko zupca je upravo ona koju sustav[*] treba imati da bi se zupčanik okrenuo u pravom smjeru preko zupca jer je u tom slučaju maksimalno produljenje opruge isto. Sada se vidi da će se stroj moći rotirati i u jednu i u drugu stranu, te samo preostaje pitanje: što ako se rotira u jednu stranu više nego u drugu? Očekuje se naravno da sustav rotira podjednako u oba smjera, tj. da srednja kutna brzina uprosječena preko dugog vremenskog perioda ili preko mnogo identičnih takvih sustava iznosi nula. To je prvi pokazao Feynman, na način da je izrazio vjerojatnost da se zupčanik zarotira u pravu stranu i vjerojatnost da se zarotira u suprotnu stranu te je dobio da su te vjerojatnosti jednake.[3] Ako se uzme da je energija koja je potrebna da opruga bude dovoljno produljena tako da zupčanik može proći ispod zapinjača jednaka ε, vjerojatnost da će se to dogoditi, pretpostavlja Feynman, proporcionalna je Boltzmannovom faktoru za tu energiju, što proizlazi iz Boltzmannove distribucije:

[*] S obzirom da je sada poznato i da opruga sama po sebi može sadržavati neku nezamarivu količinu elastične potencijalne energije, uvjet otprije da rotirajući dijelovi (zupčanik, šipka i lopatice) trebaju imati dovoljnu energiju da bi zupčanik prešao preko jednog zupca u pravom smjeru sada je potrebno ispraviti. Rotirajući dijelovi i opruga zajedno moraju imati dovoljnu energiju da bi zupčanik prešao preko zupca u smjeru u kojem bi se sustav trebao rotirati.

$$P(\text{zupčanik se okrene unatrag}) \sim e^{-\frac{\varepsilon}{k_{\mathrm{B}}T}} \tag{8}$$

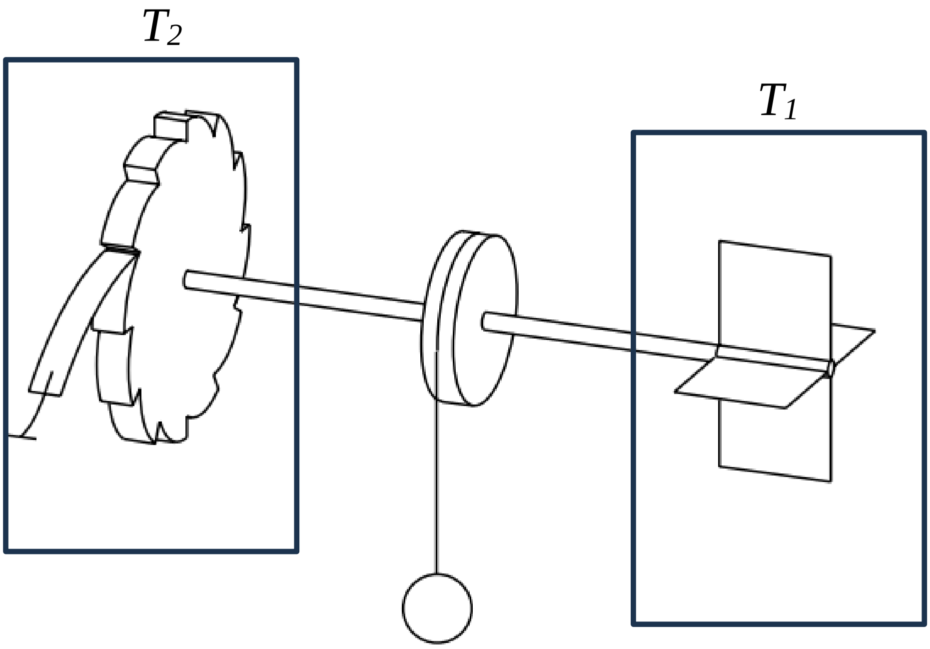
Da bi se zupčanik okrenuo u smjeru u kojem je konstruiran da se okreće i prešao jedan zubac, sustav mora imati energiju ε tako da može podignuti zapinjač. Vjerojatnost da sustav ima tu energiju, pa tako i da zupčanik prijeđe jedan zubac u pravu stranu je:

$$P(\text{zupčanik se okrene unaprijed}) \sim e^{-\frac{\varepsilon}{k_{\mathrm{B}}T}} \tag{9}$$

I time se vidi, prema Feynmanu, da će se čegrtaljka okretati podjednako u oba smjera. Ako se čegrtaljka okreće podjednako u oba smjera, iz nje se ne može dobiti koristan rad. Usprkos činjenici da Feynmanovi argumenti dovode do zaključka koji se slaže s drugim zakonom termodinamike, vrlo lako se može vidjeti da nešto nedostaje u ovakvoj argumentaciji. Na primjer, kada je opruga uslijed vlastitih fluktuacija podignuta, zupčanik se može okrenuti i unaprijed i unatrag pa se ne može reći da je podignuta opruga situacija u kojoj zupčanik jedino ide unatrag. Također, može se primjetiti da je u slučaju u kojem se zupčanik okreće unaprijed potrebno da rotirajući dijelovi i opruga *zajedno* imaju bar energiju ε. Može se pokazati, slijedeći tu logiku, da je vjerojatnost da se zupčanik okrene u pravu stranu veća od vjerojatnosti da se okrene u suprotnu stranu. Ukratko, Feynmanov pristup, iako ima ispravan zaključak, ne može se uzeti za rigorozan dokaz da Brownova čegrtaljka ne proizvodi koristan rad. Postoje kompliciraniji pristupi koji to pokazuju npr. pomoću teorije prijelaznog stanja.[13] Međutim, takve je komplicirane dokaze teško intuitivno razumjeti te Feynmanovo objašnjenje na jednostavan način pokazuje da se sustav Brownove čegrtaljke može nezanemarivo često okretati unatrag. Drugi zakon termodinamike još uvijek stoji, i dobiven je primjer toga kako se iz fluktuacija na mikroskopskoj razini ne može dobiti koristan rad.

§ 4. BROWNOVI STROJEVI

Brownova čegrtaljka, konstruirana kako je to prikazano na slici 2. je uronjena u fluid određene temperature i kao takva ne može proizvoditi rad. Što ako se lopatice urone u fluid temperature T_1, a zupčanik sa zapinjačem u fluid temperature T_2 (slika 4.)?



Slika 4. Feynmanova čegrtaljka. Lopatice su uronjene u plin temperature T_1, a zupčanik sa zapinjačem u plin temperature T_2, tako da je $T_1 \neq T_2$. Preuzeto iz (ref. 2.) i modificirano.

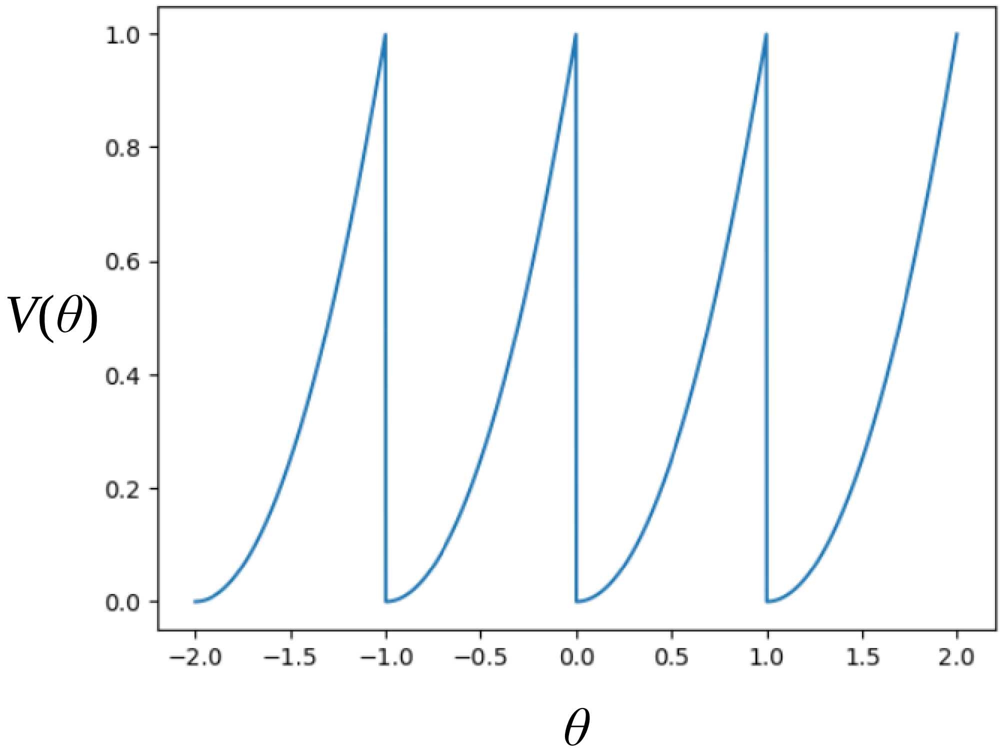
Toga se prvi sjetio Feynman, pa se takva naprava po njemu naziva Feynmenova čegrtaljka (engl. *Feynman Ratchet*) te je pokazao da se tako može proizvesti koristan rad.[3] Ako je temperatura $T_1 > T_2$ stroj će se okretati u stranu u koju je napravljen, a ako je $T_1 < T_2$ okretat će se u suprotnu stranu jer će opruga dovoljno često biti produljena tako da zupčanik može propustiti čegrtaljku i u drugu stranu. U ovom slučaju rad je moguć zato što tijekom usmjerenog i neusmjerenog okretanja čegrtaljke dolazi do prijenosa topline između plina veće temperature i plina manje temperature*, čime se ne krši drugi zakon termodinamike. Rad koji proizlazi iz takvog stroja direktan je rezultat nasumičnog i neusmjerenog termičkog gibanja čestica.

Feynmanova čegrtaljka je primjer tzv. Brownovog stroja (engl. *Brownian motor*) kojima je definirajuća značajka da Brownovo gibanje čestica mogu u neravnotežnim uvjetima

* Prijenos topline se pri tome ne odvija preko stijenki koje odjeljuju ta dva spremnika s plinom, niti preko komponenti čegrtaljke, nego preko same rotacije uređaja.[14] Čegrtaljka se za te potrebe može reducirati na sustav od dvije „čestice“, opruge i rotirajućeg dijela, koje su u termičkom kontaktu i tako mogu izmjenjivati energiju. Budući da su istovremeno i u kontaktu s plinovima pri različitim temperaturama, kroz sustav čegrtaljke može teći toplina.

prevesti u usmjereno gibanje.[2,4,12] Ključna riječ je „*neravnotežnim*" jer se time ne krši drugi zakon termodinamike. Što se točno podrazumijeva pod takvim uvjetima ovisi o konkretnom sustavu i do danas je razmatran uistinu velik broj različitih neravnotežnih uvjeta koji mogu proizvesti usmjereno gibanje mikroskopskog sustava koje proizlazi od nasumičnih fluktuacija. Podrazumijeva se da su ti uvjeti *nepristrani*, odnosno da ne proizvode silu kad im se utjecaj uprosječi preko vremena, prostora ili velikog broja istih sustava. Na primjer, sustav u kojem na neku nabijenu česticu (koja je dovoljno mala da na nju djeluje sila zbog nasumičnih termalnih fluktuacija okolnog fliuida) djeluje električno polje i tako uzrokuje u prosjeku usmjereno gibanje te čestice se ne može smatrati Brownovim strojem jer je električno polje ono koje vrši rad na čestici, a ne fluktuacije. Također jedan element koji dijele svi Brownovi strojevi je postojanje periodičnog i asimetričnog potencijala[*] u koji su uronjene čestice. Sustav s takvim potencijalom se naziva anizotropnim (zbog asimetrije) i prostorno periodičnim (zbog periodičnosti). Uzmimo Brownovu čegrtaljku na kojoj je zapinjač uvijek u kontaktu s oprugom kao primjer. Čegrtaljka se u tom slučaju može promatrati kao čestica u asimetričnom, periodičnom potencijalu radi opruge koja je na nju povezana (slika 5.)

[*] Asimetričnost nekog potencijala $V(x)$ u prostoru se može definirati kao nepostojanje niti jedne duljine L takve da vrijedi $V(x + L) = V(-x)$



Slika 5. Asimetrični potencijal čegrtaljke $V(\theta)$ bez jedinica u ovisnosti o kutu zakretanja θ. Geometrijski profil čegrtaljke (oblik zubaca) i potencijal opruge određuju kako će izgledati potencijal čegrtaljke, a na grafu je prikazan potencijal koji bi mogao odgovarati čegrtaljci sa slike 2. s oprugom čiji je potencijal harmonički. Slika je nacrtana u programskom paketu Jupyter Notebook, verzija 6.5.4 koja se može besplatno preuzeti na linku pod (ref. 15.)

Kada je Brownova čestica[*] uronjena u takav asimetrični potencijal, za usmjereno gibanje čestice potrebno je još da postoji neki dio sustava koji je izvan ravnoteže kako se ne bi kršio drugi zakon termodinamike. Primjer toga je da se potencijal u kojem se čestica nalazi mijenja u ovisnosti o vremenu. To se najjednostavnije može napraviti tako da se periodično „uključuje" i „isključuje" potencijal sa slike 5. U jednom trenutku je potencijal svugdje isti, a u slijedećem je onaj prikazan na slici 5., pa je u trenutku nakon opet svugdje isti itd. Gibanje Brownove čestice nije determinističko nego stohastičko pa se za opis tog gibanja koristi funkcija gustoće vjerojatnosti $P(x,t)$ pronalaženja čestice na nekom položaju x u nekom trenutku t.[†] Kako će se u maloprije opisanom režimu ponašati funkcija gustoće vjerojatnosti $P(x,t)$ Brownove čestice?

[*] Brownova čestica je ona koja je dovoljno male mase da na nju utječu fluktuacije okolnog medija.
[†] U trenutku t vjerojatnost da se čestica nađe u intervalu $[x, x + dx]$ je $dp = P(x,t)dx$.

Za Brownovu česticu, vremenski razvoj funckcije gustoće vjerojatnosti $P(x,t)$ je opisan sa Fokker-Planckovom jednadžbom[2]:

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{\eta}\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{V'(x,t)}{\eta}P(x,t)\right\} \tag{10}$$

gdje je η koeficijent viskoznog trenja okolnog medija. Na desnoj strani jednadžbe, prvi član se pojavljuje radi difuzije Brownove čestice, a drugi član se pojavljuje zbog prisutnosti potencijala koji djeluje na česticu.

U slučaju kada je potencijal stalan i homogen $V(x,t) = V_0$ onda je član s potencijalom jednak nula i Fokker-Planckova jednadžba je reducirana na jednadžbu difuzije. Ako se trenutku $t = 0$ čestice nalaze samo u ishodištu ($P(x,0) = \delta(x)$[*]), čestice će podjednako difundirati u oba smjera pa će prosječna brzina u pozitivnom x-smjeru, $\langle \dot{x} \rangle$[†], biti jednaka nula.

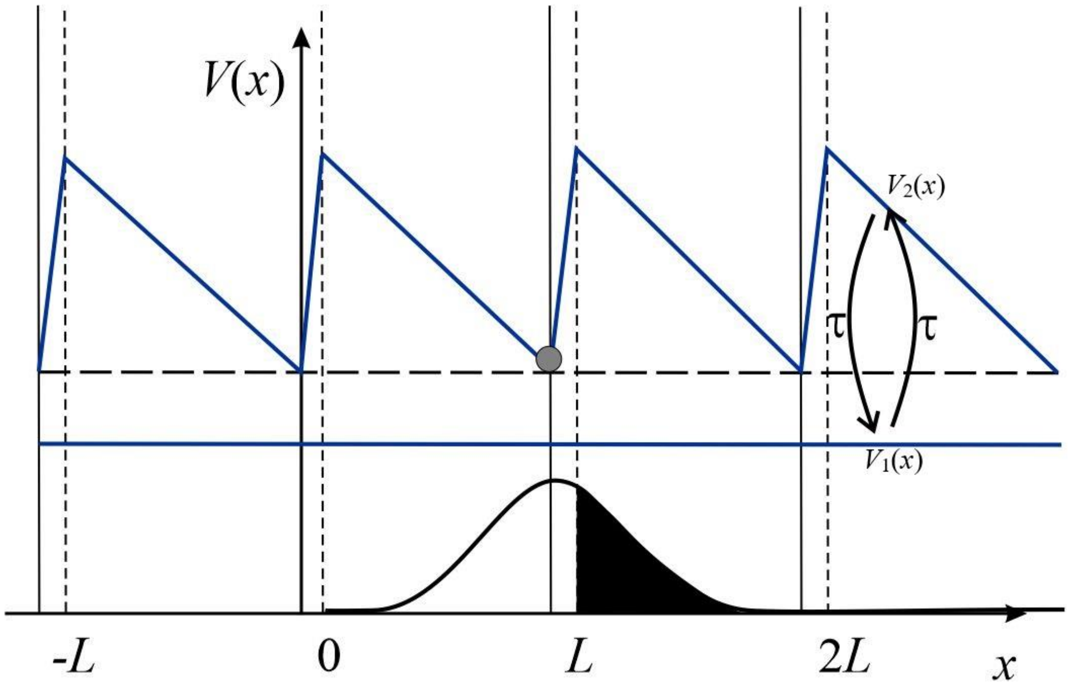
U slučaju kada je potencijal periodičan i asimetričan kao na slici 5. i ne mijenja se s vremenom čestice se možda neće pomicati u oba smjera podjednako u svakom trenutku, ali može se pokazati da kad se postigne stacionarno stanje sustava nakon dugo vremena, prosječna brzina čestica $\langle \dot{x} \rangle$ biti će jedanka nula. Da $\langle \dot{x} \rangle$ ne iščezava, to bi značilo da su termičke fluktuacije proizvele koristan rad, a to je narušavanje drugog zakona termodinamike upravo na onaj način na koji bi ga Brownova čegrtaljka trebala narušavati.

Međutim, ako se potencijal periodično mijenja između ta dva potencijala, prosječna brzina čestica $\langle \dot{x} \rangle$ neće iščezavati, nego će biti pozitivna, dakle doći će do usmjerenog gibanja čestica u pozitivnom x smjeru. Taj rezultat može se intuitivno objasniti (slika 6.).

---

[*] $\delta(x)$ je Diracova delta-funkcija, koja je jednaka 0 u svim točkama osim u točki $x = 0$, gdje je beskonačna. Integral od $\delta(x)$ po bilo kojem intervalu koji sadrži točku $x = 0$ je $\int \delta(x)\mathrm{d}x = 1$.

[†] $\langle \dot{x} \rangle$ se definira kao $\langle \dot{x} \rangle = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle x \rangle$, odnosno kao vremenska derivacija usrednjenog položaja. Usrednjeni položaj se može izraziti preko funkcije gustoće vjerojatnosti: $\langle x \rangle = \int xP(x,t)\,\mathrm{d}x$.



Slika 6. Brownova čestica (čiji je početni položaj označen sa sivim kružićem) uronjena u potencijal koji se periodično u vremenu isključuje ($V(x,t) = V_1(x)$) i uključuje ($V(x,t) = V_2(x)$) s periodom τ (prikazano strelicama). U vremenskom intervalu $[0,\tau]$ potencijal je isključen pa čestice slobodno difundiraju sukladno jednadžbi difuzije tako da je na kraju prvog vremenskog perioda u $t = \tau$ prikazan $P(x,t)$. Nakon uključivanja potencijala čestice za koje je $L > x > 0$ (neobojeno područje) će se spustiti u minimum potencijalne jame u intervalu $[0,L]$, one za koje je $2L > x > L$ (obojeno područje) će se spustiti u minimum potencijalne jame u intervalu $[L, 2L]$ itd. Budući da sa svakim ciklusom više čestica prijeđe iz jame u kojoj jesu u jamu neposredno zdesna nego u jamu neposredno slijeva, slijedi da je $\langle \dot{x} \rangle > 0$. Da bi tok čestica u pozitivnom x-smjeru bio značajan, potrebno je „naštimati" period τ tako da čestice imaju dovoljno vremena da se spuste u odgovarajuće lokalne minimume potencijala kad je potencijal uključen.[16] Ako na česticu uz potencijal $V(x,t)$ djeluje stalna homogena sila F u suprotnu stranu (tj. kada je $V_{novo}(x,t) = V(x,t) - xF$) postojat će usmjeren tok u pozitivnom x-smjeru dok god je sila F manja od neke kritične vrijednosti u kojoj iščezava $\langle \dot{x} \rangle$.To znači da se iz fluktuacija tim režimom može dobiti koristan rad.

U početnom trenutku čestice se nalaze u jednom od minimuma periodičnog asimetričnog potencijala i potencijal je uključen. Potom se potencijal isključi i čestice mogu slobodno difundirati u oba smjera. Nakon jednog perioda, potencijal se ponovno uključi. Čestice se spuštaju u minimum one potencijalne jame u kojoj se nalaze. Čestice koje su ostale u originalnoj potencijalnoj jami (u porducju između 0 i L) u tom trenutku uglavnom se vraćaju u minimum potencijala. Čestice koje se nalaze desno od prvog maksimuma zdesna (u prodručju od L do $2L$) uglavnom odlaze u prvi minimum zdesna itd. Na slici 6. se vidi da je zbog asimetrije potencijala mnogo više čestica dospjelo u potencijalnu jamu na desnoj strani nego u potencijalnu jamu na lijevoj strani. To znači da će se čestice gibati usmjereno pa je $\langle \dot{x} \rangle > 0$.

Zanimljivo je da se usmjereno gibanje postiže i u slučaju kada u svakom trenutku postoji i stalna homogena sila na čestice koja djeluje u suprotnom smjeru. Kada bi potencijal bio ili samo homogen ili periodičan i asimetričan, u prisutnosti takve sile čestice bi se gibale u smjeru djelovanja sile. Ali ako se periodično izmjenjuju ta dva potencijala, čestice se gibaju u smjeru suprotnom od djelovanja sile.

Takav se tip Brownovog stroja naziva pulsirajuća čegrtaljka (engl. *pulsating ratchet*, ili *flashing ratchet*). Model pulsirajuće čegrtaljke se može upotrijebiti za opis stvarnih biokemijskih sustava, na primjer za gibanje miozinske glave duž aktinskog vlakna tijekom kontrakcije mišića.[4] Prema modelu, u tom je sustavu prijelaz između režima asimetričnog potencijala i režima bez potencijala uzrokovano promjenama u konformaciji miozinske glave kada se na nju veže molekula ATP. To pokazuje da bi fluktuacije u mikroskopskim živim sustavima mogle igrati ključnu ulogu u njihovom uobičajenom radu, suprotno ideji da fluktuacije ometaju procese u tim sustavima.[17]

§ 5. LITERATURNI IZVORI

1. https://web.archive.org/web/20091011194353/http://www.eleceng.adelaide.edu.au/Groups/parrondo/ratchet.html (datum pristupa 24. kolovoza 2024.)
2. P. Riemann, *Phys. Rep.* **361** (2002.) 57 – 265.
3. R. Feynman, R. B Leighton, M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, Addison Weasley, Reading (1963.), 46.1 – 46.9
4. R. Ait-Haddou, W. Herzog, *Cell Biochem. Biophys.* **38** (2003.) 191-214.
5. D. K. Sunko, *Statistička fizika i termodinamika*, 15. svibnja 2011. https://www.phy.pmf.unizg.hr/dodip/notes/statisticka/statisticka/statisticka_tf.html (datum pristupa 9. kolovoza 2024.)
6. S. J. Blundell, K. M. Blundell, *Concepts in Thermal Physics*, Oxford University Press, Oxford, 2006
7. R. Brown, *Philos. Mag.* **4** (1828.) 161 – 173.
8. A. Einstein, *Ann. Phys.* **17** (1905.) 549.
9. https://chem.libretexts.org/Courses/Southeast_Missouri_State_University/CH185%3A_General_Chemistry_(Ragain)/02%3A_Atoms_and_Elements/2.01%3A_Brownian_Motion_-_Evidence_for_Atoms (datum pristupa 5. rujna 2024.)
10. https://en.wikipedia.org/wiki/Maxwell%27s_demon (datum pristupa 26. kolovoza 2024.)
11. https://www.notesandsketches.co.uk/Ratchet.html (datum pristupa 19. kolovoza 2024.)
12. https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Biological_Chemistry/Concepts_in_Biophysical_Chemistry_(Tokmakoff)/04%3A_Transport/17%3A_Directed_and_Active_Transport/17.02%3A_Passive_vs_Active_Transport (datum pristupa 22. kolovoza 2024.)
13. D. Abbott, B. R. Davis, J. M. R. Parrondo, Proceedings of the Second International Conference on Unsolved Problems of Noise and fluctuations, AIP, New York (2000), 213 – 218.
14. J. M. R. Parrondo, P. Español, *Am. J. Phys.* **64** (1996.) 1125-1130
15. https://jupyter.org/ (datum pristupa 5. rujna 2024.)
16. R. D. Astumian, *Science* **276** (1997.), 917 – 922.
17. C. Bustamante, J. Liphardt, F. Ritort, *Phys. Today* **58** (2005.) 43 – 48.
18. I. N. Levine, *Physical Chemistry*, McGraw-Hill; 6th Edition, (2009), 79 – 104.